Die Ultraviolettabsorption von Alkali- und Erdalkalihalogeniden, von Zinkjodid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Quecksilberbromid und Quecksilberjodid in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Ekbert Lederle
aus Rockenhausen (Pfalz)

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1930

Referent: Universitätsprofessor Dr. Scheibe
Dekan: Universitätsprofessor Dr. Reiger

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung B,
Band 10, Seite 121—141.

Die Elektronenaffinitätsspektren der Halogenionen, ihre Beeinflussbarkeit durch Temperatur und Lösungsmittel werden diskutiert. Die experimentellen Befunde können sämtlich durch die von FRANCK und SCHEIBE gemachten Annahmen gedeutet werden.

Die Halogenide der Elemente der zweiten Nebengruppe des periodischen Systems sind in nichtwässeriger Lösung nur teilweise dissoziiert; ihre Absorption wird den Molekülen zugeordnet. Gestützt auf Beobachtungen TERENINS wird wahrscheinlich gemacht, dass die Photoreaktion bei HgJ_2 zu $HgJ + J$ führt, wobei beide Dissoziationsprodukte auch im angeregten Zustand auftreten können.

Die Ultraviolettabsorption von Halogenionen in Lösung, besonders die des Jodions, wurde von G. SCHEIBE und Mitarbeitern[1]) untersucht und es wurde gefunden, dass dem Jodion in wässeriger Lösung ein Absorptionsmaximum von 2262 Å und einer Höhe von $\log k = 4{\cdot}13$ zukommt. Die Messungen wurden dann weiter ins Ultraviolett ausgedehnt[2]) und dabei konnte festgestellt werden, dass sich dem ersten beobachteten Maximum ein zweites von etwa gleicher Höhe anschliesst, dessen Abstand vom ersten Maximum einer Wellenzahl von rund 7600 cm^{-1} entspricht. Diese Beobachtung wurde von G. SCHEIBE[3]) in Analogie gebracht zu den Deutungen, die FRANCK der Absorption von Alkalihalogeniddämpfen auf Grund eigener Untersuchungen[4]) und solcher von ANGERER und MÜLLER[5]) gibt. Danach entspricht die

[1]) G. SCHEIBE und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. Es liegen ferner noch Messungen von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926) und von H. FROMHERZ und W. MENSCHIK [Z. physikal. Ch. (B) **7**, 439. 1930] vor. [2]) G. SCHEIBE, Chem. Ztrblt. **1927**, II, 2151. [3]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [4]) J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, Z. Physik **43**, 155. 1927. [5]) E. v. ANGERER und A. MÜLLER, Physikal. Z. **26**, 643. 1925. Ann. Physik **82**, 39. 1927.

Differenz von 7600 cm^{-1} der Differenz der Energieniveaus von stabilem und metastabilem Zustand des Jodatoms.

J. Franck und G. Scheibe[1]) zeigten nun in einer gemeinsamen Arbeit, dass die Absorptionsspektren der Halogenionen in wässeriger Lösung Elektronenaffinitätsspektren sind und stellten Berechnungen an, die mit den Beobachtungen in Anbetracht der Unsicherheit einzelner Werte in genügender Übereinstimmung stehen[2]). Nach diesen Überlegungen besteht der Elementarakt in der Abtrennung eines Elektrons, die dabei aufzuwendende Energie ist die Summe aus Elektronenaffinität des Halogens, Hydratationsarbeit des Ions und der zur Polarisation der Wassermoleküle aufzuwendenden Energie, vermindert um die Lösungswärmen des entstehenden Jodatoms und des abgetrennten Elektrons.

Ferner wies G. Scheibe[3]) auch noch auf Zusammenhänge hin, die zwischen den Abscheidungspotentialen der Halogenionen und ihrer Ultraviolettabsorption in wässeriger Lösung bestehen.

Wenn diese Überlegungen auch nur in erster Näherung den energetischen Verhältnissen gerecht werden, so ist doch durch die Ausdehnung der Messungen auf das Schumann-Ultraviolett[4]) zweifelsfrei erwiesen, dass die bei den Halogenionen in wässeriger Lösung beobachteten Absorptionsspektren Elektronenaffinitätsspektren sind.

Die den erwähnten Überlegungen zugrunde liegenden experimentellen Ergebnisse sind bisher noch nicht ausführlich veröffentlicht. Dies soll hiermit nachgeholt werden; ferner sind Untersuchungen über Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Absorption angestellt und ausserdem sind die Messungen auch auf nichtwässerige Lösungen der Alkali- und Erdalkalihalogenide, von Zinkjodid, Cadmiumjodid und -bromid und Quecksilberjodid und -bromid ausgedehnt.

1. Die Absorption wässeriger Jodidlösungen.

Bei hinreichender Verdünnung (etwa von 1 norm. abwärts) ist die Absorption des Jodions in wässeriger Lösung innerhalb unserer Messgenauigkeit[5]) unabhängig sowohl vom Kation als auch von der

---

[1]) J. Franck und G. Scheibe, Z. physikal. Ch. **139**, 22. 1928. [2]) L. Pauling (Physic. Rev. **34**, 954. 1929) brachte an diesen Berechnungen eine Korrektur an; diese ändert jedoch im Prinzip nichts an der Deutung des Absorptionsspektrums. [3]) G. Scheibe, Naturw. **17**, 86. 1929. Z. Elektrochem. **35**, 701. 1929. [4]) G. Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355. 1929. [5]) Diese beträgt etwa $\pm 2\%$ im Extinktionskoeffizienten.

Konzentration. Durch Mittelung aus sämtlichen vorgenommenen Messungen wurden für die Absorptionsbanden des Jodions in wässeriger Lösung folgende Werte erhalten:

I. Maximum. $\lambda = 2262 \pm 2$ Å. $\log k$[1]$) = 4{\cdot}13 \pm 0{\cdot}03$.
II. Maximum. $\lambda = 1935 \pm 4$ Å. $\log k = 4{\cdot}13 \pm 0{\cdot}05$.

Es wurden Messungen an *LiJ*, *NaJ*, *KJ*, MgJ_2, SrJ_2, ZnJ_2 und CdJ_2 in wässeriger Lösung ausgeführt, die vollkommen übereinstimmende Werte ergaben.

Geht man bei den Lösungen von *NaJ* zu sehr hohen Konzentrationen über, so rückt der Anstieg der Absorptionsbande nach längeren Wellen[2]), während das Maximum, wie qualitative Messungen mit Küvetten sehr kleiner Schichtdicke (etwa 1 μ) ergaben, seine Lage behält[3]), was auch Fromherz und Menschik (loc. cit.) bestätigen. Für das Maximum liessen sich diese Messungen leider nicht quantitativ durchführen, da infolge unreproduzierbarer Schichtdicke der Fehler im Extinktionskoeffizienten zu gross ausfällt. Doch liess sich für den Beginn der Absorption der Effekt, wie er durch starke Erhöhung der Konzentration hervorgerufen wird, genau verfolgen.

Betrachtet man nun Lösungen von *NaJ* in konzentrierten Salzlösungen[4]), so findet man den entgegengesetzten Effekt: Die Absorption des Jodions in 9 norm. $CaCl_2$-Lösung rückt nach kürzeren Wellen. Wir haben in dem einen Falle eine Verschiebung der Absorption des Jodions durch Einwirkung von Kationen nach Ultraviolett, im anderen Falle eine Verschiebung nach Rot. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich vielleicht dadurch deuten, dass wir in hochkonzentrierten *NaJ*-Lösungen Komplexbildung annehmen, während die Wirkung einer konzentrierten $CaCl_2$-Lösung gleichsam als „Lösungsmitteleffekt" aufgefasst werden kann, sei es, dass die Deformation des Jodions durch die Ca^{++}-Ionen erfolgt, oder sei es, dass diese Ca^{++}-Ionen die Wassermoleküle deformieren, die ihrerseits auf die Jodionen einwirken können. Die Annahme einer prinzipiellen Verschiedenheit der beiden Effekte findet ihre Stütze darin, dass wir bei hoher *NaJ*-Konzentration keine

---

[1]) $\log k = \log \frac{\frac{J_0}{J}}{c \cdot d}$; c in Mol/Liter, d Schichtdicke in Zentimetern. [2]) Vgl. A. Hantzsch (loc. cit.) und H. Fromherz und W. Menschik (loc. cit.). [3]) Auch bei konzentrierten CdJ_2-Lösungen wurde dieser Effekt beobachtet. [4]) G. Scheibe und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. Fromherz und Menschik, loc. cit.

Verschiebung des Maximums beobachten, während in 9 norm. $CaCl_2$-Lösung das Maximum um 32 Å nach Ultraviolett verschoben wird, was für den reinen Lösungsmitteleffekt charakteristisch ist. v. HALBAN und EISENBRAND[1]) studierten die Veränderungen der Absorption des Nitrations bei hohen Konzentrationen. Dabei fanden sie, dass ein Teil der Kationen, wie Li^+, Na^+, NH_4^+ und K^+, die Absorption nach Ultraviolett, andere, wie Cs^+, Rb^+ und Tetraalkylammonium$^+$ nach Rot verschieben. Sie suchen dieses Verhalten dadurch zu erklären, dass sie annehmen, die nach Rot verschiebenden Kationen besässen grössere Deformierbarkeit als das Nitration.

Es ist aber kaum zulässig, die Lage der Absorption in Wasser als Normallage anzunehmen, da Wasser als starker Dipol die Absorption gelöster Stoffe wesentlich beeinflusst. Sobald wir ein einzelnes Ion in irgendeinem polaren Lösungsmittel auflösen, gerät es in das Feld der Dipole der Lösungsmittelmoleküle und erleidet dadurch in jedem Falle eine Deformation. Die Grösse der Deformation hängt von der Stärke des Feldes, also von der Grösse des Dipolmoments und dem Wirkungsradius der Lösungsmittelmoleküle ab. Auch bei hochkonzentrierten Salzlösungen beruht der Effekt auf der gleichen Ursache; im Prinzip bleibt es das nämliche, ob das absorbierende Ion sich im Feld eines Dipols, eines anderen Ions oder eines assoziierten Ionenpaares befindet, lediglich die Grösse der Deformation hängt von der Ursache des elektrischen Feldes und dem Abstand des Ions von dem Mittelpunkt des Dipols oder des anderen Ions ab. Für organische Moleküle ist gezeigt worden[2]), dass die Absorption in Hexanlösung der Absorption des dampfförmigen ungestörten Moleküls am nächsten kommt, also ohne grossen Fehler als die Normalabsorption des unbeeinflussten Moleküls gelten kann. Leider lässt sich keine Hexanlösung freier Ionen herstellen, und auch im Dampfzustand sind bis jetzt keine derartigen Beobachtungen bekannt geworden.

Gehen wir von der Normallage der Absorption des gasförmigen Nitrations aus, die wir uns bei sehr viel längeren Wellen gemäss den eben entwickelten Anschauungen zu denken haben, so folgen sich nach der Grösse ihrer deformierenden Wirkung eventuell unter Vermittlung der H_2O-Moleküle in natürlicher Reihenfolge bei zunehmender Deformation des Nitrations und wachsender Verschiebung nach Ultra-

[1]) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. (A) **132**, 401. 1928. (A) **146**, 294. 1930. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925 usw. F. W. KLINGSTEDT, C. r. **174**, 812. 1922.

violett die Alkaliionen gemäss den Beobachtungen von v. HALBAN und EISENBRAND, wobei sich zufällig das Wasser als Lösungsmittel in seiner Dipolwirkung zwischen Kalium und Rubidium einordnet. Chloroform und Methanol als Lösungsmittel sind von geringerer Dipolstärke, die Absorption in den betreffenden Lösungen liegt daher sinngemäss im Gebiet längerer Wellen. Entsprechend diesen Anschauungen ist es nicht nötig, von verschiedenen Zuständen des Nitrations zu sprechen, die sich in einer Äquidistanz der Banden in verschiedenen Lösungsmitteln äussern soll, in allen beobachteten Fällen befindet sich das Nitration im unangeregten Zustand, der durch die Lichtabsorption ausgelöste Elementarakt ist stets der gleiche, lediglich die dazu erforderlichen Energien sind infolge verschiedenen Deformationsgrades des Nitrations in den einzelnen Lösungen verschieden. Ferner kann in Lösungsmittelgemischen durch Variation der Mischungsverhältnisse[1]) jede Lage der Absorptionsbanden zwischen denen in den reinen Lösungsmitteln erreicht werden, ohne dass etwa Bandenverbreiterung und Erniedrigung des Maximums auftreten, wie das bei Gleichgewichten erforderlich wäre, sondern infolge der MAXWELLschen Verteilung befinden sich in einer solchen Lösung sämtliche absorbierende Teilchen im gleichen mittleren Deformationszustand, der Übergang von dem einen reinen Lösungsmittel zum anderen erfolgt vollkommen kontinuierlich. Es sei hier darauf hingewiesen, dass ein gewisser Gegensatz zwischen Jodion und Nitration besteht; beim Jodion geht die Verschiebung der Absorptionsbande in Alkoholen und konzentrierten Salzlösungen nach der gleichen Seite, während beim Nitration die nichtwässerigen Lösungsmittel in entgegengesetzter Richtung verschieben. Dies hat seine Ursache in der prinzipiellen Verschiedenheit der durch die Lichtabsorption ausgelösten Elementarakte, beim Jodion beeinflussen sekundär die Elektronenaffinitäten der Lösungsmittel die Lage der Absorption, wodurch die Deformationseffekte teilweise überdeckt werden.

Nun ist jedoch zu bedenken, dass wir bei der Absorption stets die Differenz zweier Energieniveaus beobachten. Es ist daher nicht ohne weiteres anzunehmen, dass eine Deformation des Grundzustands auch eine Vergrösserung der Differenz zwischen den Energieniveaus des Grundzustands und des angeregten Zustands mit sich bringt. Die Beobachtung hat jedoch gezeigt, dass da, wo nach der FAJANSschen

[1]) Vergl. G. SCHEIBE loc. cit.

Deformationstheorie eine Verfestigung der Elektronenbahnen zu erwarten ist, auch die Differenz der beiden Energieniveaus vergrössert erscheint. LEDERLE und RIECHE[1]) haben an einer Reihe von Ketonen und Peroxyden gezeigt, wieweit hier Übereinstimmung herrscht.

Kurz zusammengefasst kann also gesagt werden, die durch v. HALBAN und EISENBRAND beobachteten Spektraleffekte bei Lösungen des Nitrations können in allen Fällen als reine Deformationseffekte aufgefasst werden, die ihrer Art nach gleich in ihrer Grösse durch die gewählten Versuchsbedingungen bestimmt sind. Solange es aber noch nicht einwandfrei gelungen ist, die einfachen Deformationseffekte, wie sie durch Lösungsmittel hervorgerufen werden, quantitativ zu erfassen, erscheint es wenig aussichtsvoll, die unübersichtlichen Verhältnisse konzentrierter Salzlösungen völlig zu deuten. Und selbst wenn es möglich ist, auf dem von SCHEIBE und LEDERLE[2]) eingeschlagenen Weg den Lösungsmitteleinfluss auch quantitativ zu erklären, so sind bei konzentrierten Salzlösungen doch eine ganze Anzahl von Faktoren zu berücksichtigen, so dass man zunächst wohl schwerlich über mehr als qualitative Erkenntnisse hinausgelangen wird.

Hingegen wäre es sehr interessant, die Absorption des Nitrations in möglichst vielen organischen Lösungsmitteln zu studieren, da hier Gelegenheit geboten ist, die Deformationseffekte bei einem Ion genau zu beobachten, ohne dass sie durch Sekundäreffekte, wie weiter unten beim Jodion gezeigt werden soll, gestört werden.

2. Temperaturabhängigkeit der Absorption der Halogenionen.

Fig. 1 zeigt die Absorption der Halogenionen bei den Temperaturen von 17° und 75°[3]). Ordinate ist der Logarithmus des dekadischen Extinktionskoeffizienten k, Abszisse ist die reziproke Wellenlänge in cm^{-1}. Es zeigt sich, dass bei Erhöhung der Temperatur die erste Absorptionsbande nach längeren Wellen verschoben wird. Greifen wir auf die Vorstellungen FRANCKS und SCHEIBES (loc. cit.) zurück, so sehen wir, dass mitbestimmend für die Lage der Absorptionsbande auch die Hydratationswärme des Ions ist. Temperaturerhöhung wirkt der Orientierung der Dipole entgegen, zur Lostrennung des Elektrons

---

[1]) E. LEDERLE und A. RIECHE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2573. 1929. [2]) G. SCHEIBE und E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 247. 1929. [3]) G. SCHEIBE, Naturw. **17**, 86. 1929. Z. Elektrochem. **35**, 701. 1929.

wird daher weniger Energie benötigt, die Absorption rückt nach längeren Wellen. Bis jetzt lässt sich für die Erniedrigung der ersten Absorptionsbande bei 75° keine verständliche Erklärung geben, ebensowenig dafür, dass die zweite Bande nicht verschoben erscheint.

Sowohl durch die Genauigkeit der Methode an sich als auch durch die Tatsache, dass bei der photographischen Methode der Absorptionsmessung nach SCHEIBE Horizontalschnitte gleichzeitig durch beide

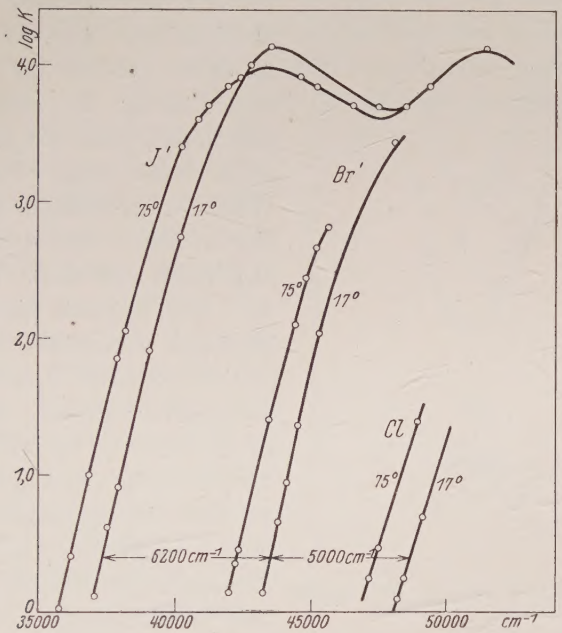


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Absorption der Halogenionen in wässeriger Lösung.

Absorptionsbanden gelegt werden, ist es ausgeschlossen, dass die beobachteten Effekte nicht reell sind. Eine nähere Diskussion möchten wir verschieben, bis Messungen für eine grössere Zahl von Temperaturen und für verschiedene Ionen vorliegen.

Fig. 1 zeigt ferner, dass am ansteigenden Ast der Absorptionsbanden der Temperatureffekt für Brom- und Chlorion auch in bezug auf die Grösse dem des Jodions entspricht. Über die Ähnlichkeit dieses Verhaltens mit dem der Abscheidungspotentiale vgl. G. SCHEIBE, loc. cit.

3. Alkoholische Lösungen von Alkali- und Erdalkalijodiden.

Gehen wir zu Lösungen der Jodide in den Alkoholen über, so finden wir in der Reihenfolge Methanol, Äthanol, Propanol zunehmende Verschiebung nach kürzeren Wellen gegenüber der Lage in Wasser. Fig. 2 zeigt diese Effekte. Das kurzwellige Maximum ist lediglich bei der Lösung von *NaJ* in Methanol noch fassbar, es ist ebenfalls nach Ultraviolett verschoben, erscheint aber bedeutend erhöht; ausserdem beträgt der Abstand der beiden Maxima nur noch 6900 cm^{-1}, er ist daher um 700 cm^{-1} zu gering. Die Lösung in Äthanol zeigt gleichfalls, dass das zweite Maximum höher liegen muss als bei Wasser- und Methanollösung. Bei einem log k von 4·157 ist das Maximum bei einer Wellenlänge von 1975 Å noch nicht erreicht. Es kann vermutet werden, dass es sich bei dieser Erscheinung um die gleichen Effekte handelt, wie sie SCHEIBE[1]) bei Lösungen von Alkylbenzolen in Chloroform und vor allem in Tetrachlorkohlenstoff fand. Vergleichen lässt sich damit auch der Effekt, den RÖSSLER[2]) an Lösungen von Aceton in CCl_4 beobachtete und der von WOLF und LEDERLE[3]) bestätigt wurde. Obwohl die Absorption von Aceton in einem unpolaren Lösungsmittel wie CCl_4 angenähert die gleiche Absorption besitzen sollte wie etwa in Hexan oder Heptan, zeigt sich die Absorptionsbande deutlich nach längeren Wellen verschoben, während polare Lösungsmittel von der Normallage in Hexan aus nach Ultraviolett verschieben. Es erscheint wahrscheinlich, dass das CCl_4-Molekül durch polare Gruppen

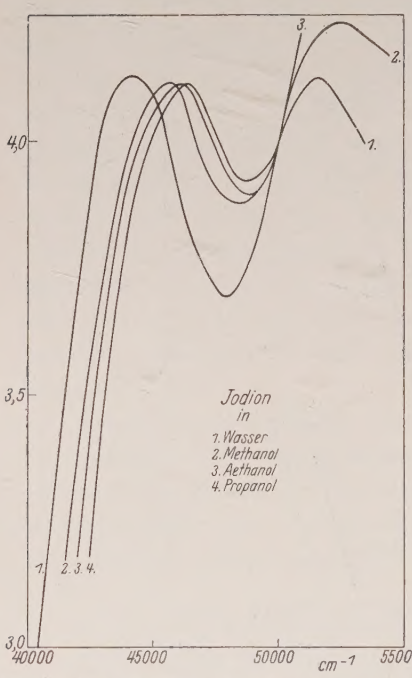


Fig. 2. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption des Jodides.

[1]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2617. 1926. [2]) G. RÖSSLER, Diss., Erlangen 1925. [3]) K. L. WOLF und E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

polarisiert wird und so seine Absorption verändert. Interessant ist der Vergleich mit Dipolmessungen: Wolf und Lederle[1]) fanden, dass Aceton in CCl_4 scheinbar ein höheres Dipolmoment besitzt, nämlich $2{\cdot}84$ statt $2{\cdot}72 \cdot 10^{-18}$, ebenso fand Hedestrand[2]) $2{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$. Eine endgültige Deutung lässt sich vorerst noch nicht finden, auf dem gezeigten Weg scheint sie jedoch möglich zu sein.

Die Lage des ersten Maximums der Absorption des Jodions in Wasser 2262 Å, Methanol 2191 Å, Äthanol 2170 Å und Propanol 2156 Å folgt der kleiner werdenden Dielektrizitätskonstante und erscheint, da die Alkohole ohne Kettenverzweigung gleiches Dipolmoment besitzen, als Folge der mit wachsender Molekülgrösse sich verringernden Dipolwirkung. Betrachten wir die von Franck und Scheibe aufgestellte Gleichung für die für den Elementarakt der Elektronenabtrennung erforderliche Energiesumme, so wäre entsprechend abnehmender Solvatationsarbeit des Jodions in den Alkoholen eine Verschiebung der Absorption nach Rot zu erwarten. Da wir jedoch über die tatsächlichen Grössen der Lösungswärmen von Atom und Elektron keine Aussage machen können, lässt sich nur vermuten, dass diese mit negativem Vorzeichen in die Gleichung eingehenden Energien den durch Verminderung der Solvatationsarbeit des Jodions zu erwartenden Effekt nicht nur kompensieren, sondern sogar die Verschiebungsrichtung umdrehen.

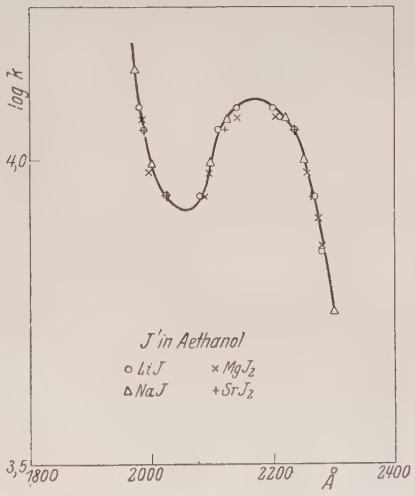


Fig. 3.

Fig. 3 bringt die Messpunkte der Absorptionsmessungen an LiJ, NaJ, MgJ_2 und SrJ_2 in äthylalkoholischer Lösung; innerhalb der Messfehler ist die Absorption sämtlicher Salze identisch. Auch in Äthanol ist also in verdünnter Lösung die Absorption vom Kation völlig unabhängig.

---

[1]) K. L. Wolf und E. Lederle, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

[2]) G. Hedestrand, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 428. 1929.

4. Lösungen von *NaJ* und *KJ* in Acetonitril.

Während wir im allgemeinen beobachten, dass Wasser als Lösungsmittel die stärkste Dipolwirkung auf die Absorption gelöster Stoffe ausübt, d. h. von der Normallage in Hexan aus verschiebt Wasser die Absorptionsbande am stärksten, so können wir bei Lösungen von Natrium- und Kaliumjodid in Acetonitril feststellen (Fig. 4), dass die langwellige Absorptionsbande des Jodions noch weiter nach längeren Wellen verschoben ist als in Wasser. Nach seiner Dielektrizitätskonstante sollte sich Acetonitril zwischen Methanol und Äthanol einordnen, wie das bei der Absorption anderer Stoffe, z. B. Äthyljodid[1]), auch der Fall ist[2]). Bei der Lösung von Jodionen in Acetonitril finden wir ein Maximum bei 2444 Å mit $\log k = 3{\cdot}95$ sowohl bei *KJ* wie bei *NaJ*. Die Erniedrigung des Maximums lässt sich vielleicht teilweise auf etwaigen Wassergehalt des Lösungsmittels zurückführen, doch sind Veränderungen in der Höhe auch sonst beobachtet. Für die Lage der Absorption der Acetonitrillösung der Jodide lässt sich noch keine einwandfreie Deutung beibringen, es liesse sich lediglich auf das sehr hohe Dipolmoment des Acetonitrils von $3{\cdot}11 \cdot 10^{-18}$ [3]) hinweisen. Ein Zusatz von 30 Gewichtsproz. Wasser stellt annähernd die normale Absorption in Wasser wieder her. Das Maximum liegt hier bei 2281 Å, gegenüber 2262 Å in Wasser. Bei Zusatz der gleichen Menge Wasser zu einer Lösung von CdJ_2 in Acetonitril verschwindet die ursprüngliche Absorptionskurve nicht so vollständig wie bei der *NaJ*-Lösung. Die Deutung dieser Erscheinung ist in Ausführungen weiter unten enthalten.

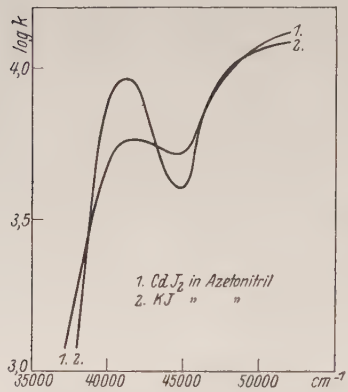


Fig. 4.

5. Die Absorption wässeriger und alkoholischer Bromid- und Chloridlösungen.

Die Ultraviolettabsorption der Lösungen von Bromiden und Chloriden wurde nicht so eingehend untersucht wie die des Jodions,

[1]) G. Scheibe und E. Lederle, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift. [2]) Siehe auch CdJ_2 in den verschiedenen Lösungsmitteln, Abschn. 8. [3]) O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 371. 1929.

was vor allem seinen Grund in den experimentellen Schwierigkeiten hat, da die Absorptionsbanden im kurzwelligen Ultraviolett liegen. Fig. 1 zeigt die ansteigenden Äste der Absorptionsbanden. Wie kürzlich G. Scheibe (loc. cit.) in seiner Arbeit über die Absorption der Halogenionen im Schumann-Ultraviolett zeigte, sind diese Spektren ebenfalls Elektronenaffinitätsspektren der gelösten Halogenionen.

In äthylalkoholischer Lösung erscheint die Absorptionsbande des *NaBr* ebenfalls wie die der Jodide nach kürzeren Wellen verschoben, auch die Grösse der Bandenverschiebung entspricht annähernd dem beim Jodion beobachteten Effekt (Fig. 5).

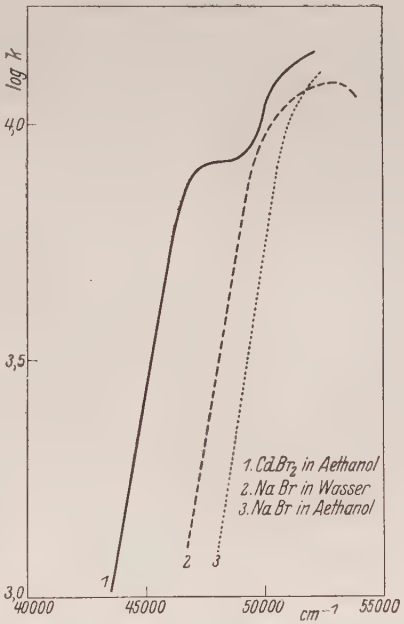


Fig. 5.

6. Die Alkylhalogenide.

Ganz anders als bei Jod- und Bromion sieht die Absorption der Alkylhalogenide aus. Das Maximum der Absorption liegt weiter im langwelligen Ultraviolett als das der Ionen, ausserdem konnte nur ein Maximum beobachtet werden. Dieses liegt für Jodäthyl bei 2560 Å und für Bromäthyl bei etwa 1960 Å, beide in äthylalkoholischer Lösung. Die Höhe der Absorptionskurve ist $\log k = 2{\cdot}5$. Demnach müssen wir hier einen ganz anderen Elementarakt, der durch die Lichtabsorption ausgelöst wird, annehmen als bei den Ionen. Herzberg und Scheibe[1]) vermuten, dass durch die Aufnahme des Lichtquants in diesem auch bei gasförmigem Halogenid kontinuierlichen Absorptionsband das Molekül in seine Bestandteile CH_3 und angeregtes Jodatom dissoziiert; diese Auffassung findet eine Stütze durch Beobachtungen von Iredale[2]), der die Quantenausbeute bei der photochemischen Zersetzung von Äthyljodid bestimmt und für alle Wellenlängen zwischen 2480 und 3650 Å annähernd die Quantenausbeute 1 findet.

[1]) G. Herzberg und G. Scheibe, Trans. Farad. Soc. **25**, 716. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **7**, 390. 1930. [2]) Th. Iredale, J. physical Chem. **33**, 290. 1929.

Auch das Verhalten der Alkylhalogenide in verschiedenen Lösungsmitteln ist dem der Ionen entgegengesetzt. Nimmt man die Lage in Hexan als Normallage, so verschieben polare Lösungsmittel die Absorptionsbande des Äthyljodids nach kürzeren Wellen.

7. Nichtwässerige Lösungen von Zinkjodid, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid.

Die bisher betrachteten Jodide bilden im festen Zustand Ionengitter, ihre Lösungen zeigen stets die Absorption des solvatisierten Jodions, die durch verschiedene Kationen bei den betrachteten Konzentrationen keinerlei Veränderung erfährt. Anders wird das, wenn wir zu solchen Verbindungen übergehen, die in Schichtengittern kri-

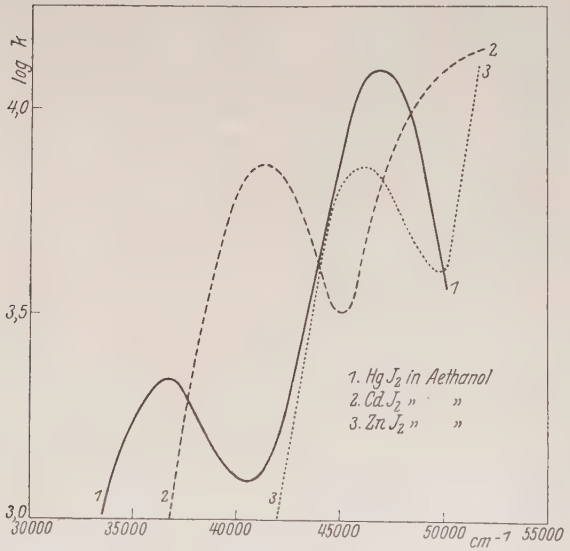


Fig. 6.

stallisieren wie CdJ_2, $CdBr_2$, ZnJ_2 und HgJ_2. Ihre Absorption in äthylalkoholischer Lösung zeigen die Fig. 5 und 6. Während CdJ_2 und ZnJ_2 in verdünnter wässeriger Lösung, wie oben bereits erwähnt, die normale Absorption des Jodions besitzen, liegen die Verhältnisse in nichtwässerigen Lösungsmitteln anders. Wir kennen den Aufbau der Schichtengitter aus der Röntgenanalyse und wissen, dass innerhalb der einzelnen Schichten die Bindungen diamantartig sind, während die Schichten durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten werden. Bei der Auflösung eines Kristalls vom Schichtengittertypus

werden zunächst die einzelnen Schichten, die sich ja durch besonders leichte Spaltbarkeit auszeichnen, durch die polaren Kräfte der Lösungsmittel getrennt, dann tritt bei hinreichender Verdünnung Dissoziation der Neutralmoleküle in die Ionen auf. An Hand der nachstehenden Tabelle, die die Leitfähigkeiten von methylalkoholischen CdJ_2-Lösungen verschiedenen Verdünnungsgrades angibt, lässt sich dieser Vorgang verfolgen:

Leitfähigkeit von CdJ_2 in Methanol[1]).

$V =$	10	50	100	200	400	800	1600	5000	10000	100000
$\mu_v =$	12·4	13·7	14·4	15·0	17·4	20·5	24·5	40·0	49·2	63·0

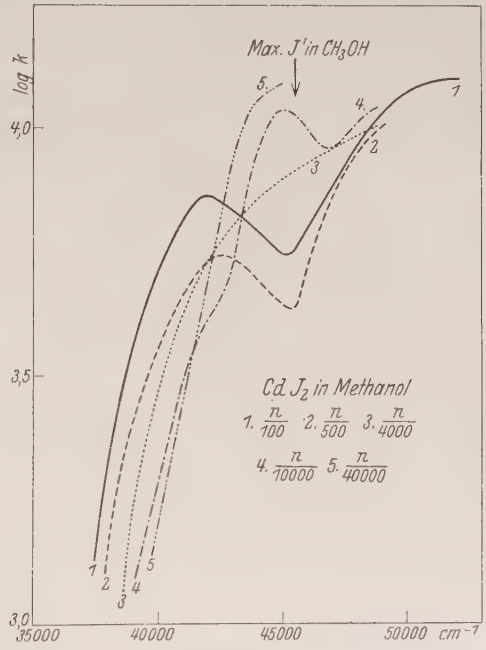


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt die Verdünnungseffekte bei der Lösung von CdJ_2 in Methanol. Es sind die Absorptionskurven von $^1/_{100}$, $^1/_{500}$, $^1/_{4000}$, $^1/_{10\,000}$ und $^1/_{40\,000}$ norm. Lösungen eingetragen. Die erste langwellige Bande erniedrigt sich bei fortschreitender Verdünnung, bis schliesslich die Absorption des Jodions in Methanol sichtbar wird. Der gleiche Effekt lässt sich auch in Äthanol verfolgen.

[1]) Jones und Mahin, Bull. Carn. Inst. **80**, 41. 1907.

Die Absorption von $CdBr_2$ in äthylalkoholischer Lösung bringt Fig. 5. Das Maximum ist hierbei nicht so deutlich ausgeprägt; auf die Ursache werden wir weiter unten zu sprechen kommen.

Es ist nun zu untersuchen, wie die Absorption der in Schichtengittern kristallisierenden Halogenide zu deuten ist.

8. Diskussion der an Zinkjodid, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid gewonnenen Messergebnisse.

Zunächst können wir feststellen, dass die Absorption der nichtwässerigen Lösungen dieser drei Halogenide auf das Halogen zurückzuführen ist: Die Absorption des Cadmiumbromids in Äthanol zeigt etwa die gleiche Verschiebung nach Ultraviolett gegenüber der Cadmiumjodidlösung wie die des Bromions gegenüber dem Jodion. Ferner erweist sich das Metallatom von ausschlaggebendem Einfluss auf die Lage der Absorption des Halogens im Spektrum, und zwar findet von Quecksilber zu Zink eine Verschiebung der Absorptionsbande nach Ultraviolett im Sinne zunehmender Deformation statt. Es wird wohl im allgemeinen angenommen, dass bei den in Schichtengittern kristallisierenden Verbindungen innerhalb der einzelnen Schichten die Bindungen der Atome reine Elektronenbindungen seien, doch können wir nicht ohne weiteres daraus auf die Bindungsart im gelösten Zustand schliessen.

Es ist nun bekannt, dass z. B. bei CdJ_2 Komplexbildung auftreten kann. Diese Komplexe sind wohl elektrisch neutrale Gebilde, doch besitzen sie sicherlich Momente höherer Art; nach diesen Multipolen richten sich nun die Dipole der Lösungsmittelmoleküle aus, wobei folgende solvatisierte Komplexe auftreten können:

I. $\left[\begin{matrix} J & & J \\ & Cd & \\ J & & J \end{matrix}\right] Cd$ II. $\left[\begin{matrix} J & & OR \\ & Cd & \\ J & & OR \end{matrix}\right] H_2$ III. $\left[\begin{matrix} J & & OH \\ & Cd & \\ J & & OH \end{matrix}\right] R_2$

I ist die bisher in der Literatur vertretene Formel für die Selbstkomplexbildung, II und III ergeben sich aus den Meerweinschen Anschauungen über die Ansolvosäuren[1]) entsprechend den beiden Dissoziationsmöglichkeiten der Alkohole:

$$1.\ ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-,$$
$$2.\ ROH \rightleftarrows RO^- + H^+.$$

[1]) H. Meerwein, Lieb. Ann. 455, 227. 1927.

Für Wasser sind II und III natürlich identisch. Mit Hilfe der Absorption allein lässt sich jedoch keine Entscheidung treffen, welche der drei möglichen Formen in der Lösung vorliegen und das Absorptionsspektrum verursachen.

Getman und Gibbons[1]) bestimmten die Leitfähigkeit von CdJ_2 in Methanollösungen hoher Konzentration. Fig. 8 zeigt die Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Lösungen bei 25° aufgetragen gegen die dritte Wurzel aus der Verdünnung. Von der Verdünnung Null an steigt die Leitfähigkeit zunächst stark an, bei $v \sim 5$ biegt die Kurve um, verläuft nur noch schwach geneigt, um bei $v \sim 50$ wieder stark anzusteigen. Wir können diese Beobachtungen ungefähr so deuten: Bei höchsten Konzentrationen liegt ein Komplex vor, der erheblich zur Leitfähigkeit beiträgt, bei fortschreitender Verdünnung zerfällt der Komplex in solche Anteile, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen, also in neutrale Moleküle, bei noch stärkerer Verdünnung wächst die Leitfähigkeit wieder, die neutralen Gebilde dissoziieren in die Ionen. Es besteht natürlich ständig ein Gleichgewicht zwischen dem selbst dissoziationsfähigen Komplex, seinen Zerfallsprodukten und den daraus sich bildenden Ionen. Die Leitfähigkeitskurve der Fig. 8 setzt sich dementsprechend bei geringem Verdünnungsgrad additiv aus den Beiträgen der einzelnen Bestandteile zusammen; aus diesem Grunde beobachten wir auch kein Minimum an der Stelle, wo der Komplex zerfallen ist und der starke Anstieg der Kurve infolge der Dissoziation der neutralen Moleküle beginnt.

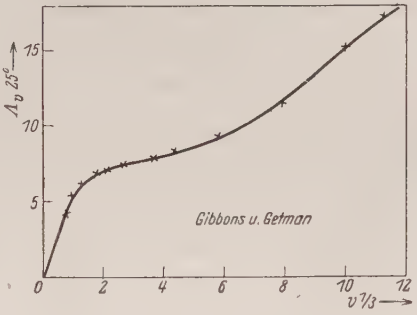
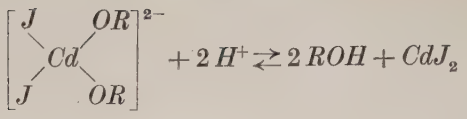


Fig. 8.

Mit diesen Anschauungen lässt sich die Annahme der Selbstkomplexbildung schwer vereinbaren, denn ein dissoziierter Komplex $(CdJ_4)^{2-} \cdot Cd^{2+}$ wird sich bei fortschreitender Verdünnung kaum in zwei neutrale CdJ_2-Moleküle verwandeln. Dagegen lassen sich die Meerweinschen Anschauungen sehr wohl hier vertreten. Die bei hohen Konzentrationen gebildete Ansolvosäure dissoziiert in ihre Ionen, bei fortschreitender Verdünnung zerfällt die Ansolvosäure

[1]) F. H. Getman und V. L. Gibbons, J. Am. chem. Soc. **37**, 1990. 1915.



und es bildet sich das undissoziierte CdJ_2-Molekül, das bei weiterer Verdünnung selbst dissoziiert in $Cd^{++} + 2J^-$. Es ist jetzt die Frage zu klären, wie wir die beobachtete Absorption von CdJ_2 in methylalkoholischer Lösung deuten können. Die höchstkonzentrierte gemessene Lösung war $^1/_{100}$ mol.; die Ansolvosäure ist dabei, wie aus der Leitfähigkeitskurve zu ersehen ist, nicht mehr beständig. Es kommt daher für die Absorption nur das CdJ_2-Molekül in Frage.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsbande des Cadmiumjodids ist von geringer Grösse im Vergleich zu der durch die Kationen Quecksilber, Cadmium und Zink hervorgerufenen Verlagerung des Spektrums.

Maxima der langwelligen Absorptionsbande von gelöstem Cadmiumjodid.

Methanol	Acetonitril	Äthanol	Propanol
2388 Å	2405 Å	2418 Å	2421 Å

Mittlerer Fehler ± 5 Å.

Die Lage der Absorptionsbanden und der Einfluss des Lösungsmittels zeigen, dass in nichtwässerigen Lösungen die undissoziierten Moleküle der Bromide und Jodide von Cadmium und Quecksilber vorliegen.

Terenin[1]) untersuchte die Lichtemission, die von Dämpfen dieser Verbindungen bei Anregung mit kurzwelliger Strahlung ausgeht. Seine Ergebnisse sind kurz zusammengefasst folgende: Er findet für dampfförmiges Quecksilberjodid zwei Anregungsgebiete im kurzwelligen Ultraviolett mit einem Abstand, der etwa der Differenz $2\,^2P_1 - 2\,^2P_2$ des Jodatoms entspricht. Nach Ansicht Terenins entstehen dabei angeregte HgJ-Moleküle, die ihre Anregungsenergie in Form langwelliger Strahlung wieder abgeben. Aussehen und Intensitätsverteilung des emittierten Bandensystems sind gänzlich unabhängig davon, in welchem der beiden Gebiete angeregt wird. Bei Cadmiumjodid liess sich das gleiche feststellen, während Zinkjodid nur ein Anregungsgebiet im äussersten Ultraviolett aufweist. Quecksilberbromid zeigt

[1]) A. Terenin, Z. Physik 44, 713. 1927.

ein auffallend breites Anregungsgebiet, so dass die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, dass durch die kleine Termdifferenz von stabilem und metastabilem Bromatom die beiden zu erwartenden Anregungsgebiete ineinander übergehen.

Vor allem ist bemerkenswert, dass das Maximum des langwelligen Anregungsgebiets bei HgJ_2 fast genau die gleiche Wellenlänge besitzt wie das von uns beobachtete zweite (höhere) Absorptionsmaximum des gelösten HgJ_2-Moleküls.

Da nach TERENIN die beiden Anregungsgebiete in ihrer Wirkung völlig gleich sind, können wir annehmen, dass es sich um Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität handelt. Es erscheint somit kaum möglich, dass in Lösung die Absorptionsbanden derartig nach längeren Wellen verschoben werden, dass die beiden von uns beobachteten Banden mit den Anregungsgebieten TERENINS identisch wären, zumal die erste Absorptionsbande in Lösung nur etwa 20% der Intensität der kurzwelligeren besitzt. Es kann daher vermutet werden, dass bei Ausdehnung der Messungen ins kurzwelligere Ultraviolett in Lösung noch ein drittes Absorptionsband von annähernd gleicher Höhe wie das zweite gefunden wird in einem Abstand, der bestimmt sein muss durch die Differenz $2\,^2P_1 - 2\,^2P_2$ des Jodatoms.

Fig. 9 zeigt nun die Absorption von $HgBr_2$ in äthylalkoholischer Lösung. Da es sich hierbei nur um eine orientierende Messung handelt, liegen nur einige wenige Messpunkte vor, so dass die Kurvenführung immerhin eine gewisse Willkürlichkeit besitzt. Sicher ist jedoch, dass die Lösung des $HgBr_2$ bei $\log k$ etwa 3·4 (also ungefähr in gleicher Höhe wie bei HgJ_2) ein sehr breites Maximum zwischen 41000 und 44000 cm^{-1} besitzt, auf das wieder ein steiler Bandenanstieg folgt. Die Breite dieses Maximums lässt darauf schliessen, dass, wie auch bei der Absorption des Bromions im SCHUMANN-Ultraviolett SCHEIBE[1]) zeigte, hier zwei Maxima sich überlagern. Diesem Effekt ist in Fig. 9 Rechnung getragen, die Absorptionsbande ist in zwei Banden zerlegt, deren Maxima einen Abstand von 3200 cm^{-1} erreichen. Ferner ist auch noch die Lage des von TERENIN bestimmten Maximums des Anregungsgebiets der Emission von $HgBr_2$ eingetragen; es hat den Anschein, als ob in Lösung die Absorption wenig nach kürzeren Wellen verschoben ist. Der von uns beobachtete Wiederanstieg der Absorption ist dem Absorptionsgebiet zuzuordnen, das die Emission des

[1]) G. SCHEIBE, loc. cit.

$HgBr_2$ anregt. Übertragen wir diese Wahrnehmungen nun auf die Lösung von HgJ_2, so können wir vermuten, dass neben der langwelligen niedrigen Absorptionsbande eine weitere gleicher Höhe auch hier wie bei $HgBr_2$ vorhanden sein wird, die jedoch von der nachfolgenden höheren Absorptionsbande verdeckt wird.

Die Wahrnehmungen bei CdJ_2 und $CdBr_2$ sprechen ebenfalls für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme (Fig. 5 und 6).

Terenin nimmt an, dass die Emission des von ihm beobachteten Bandensystems auf das HgJ-Molekül zurückzuführen ist. Dementsprechend hätten wir einen Zerfall des Moleküls in $HgJ + J$ anzu-

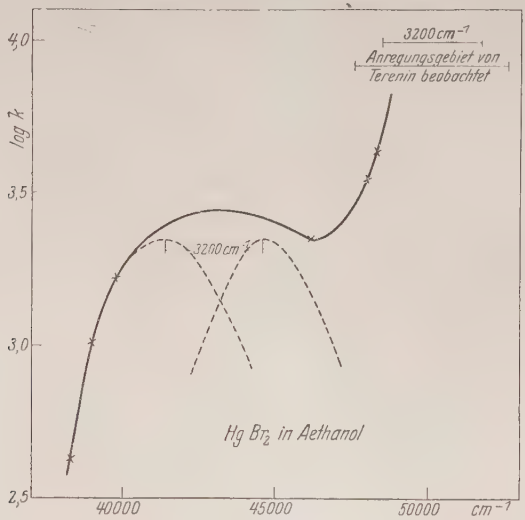


Fig. 9.

nehmen. Unter Berücksichtigung der möglichen Anregungsstufen erhalten wir für die Photoreaktion folgende vier Gleichungen:

1. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ + J$,
2. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ + J^*$,
3. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ^* + J$,
4. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ^* + J^*$.

Der Reaktion nach Gleichung 1 entspricht die von uns bei 2725 Å beobachtete Absorptionsbande des gelösten Moleküls, der Zerfall nach Gleichung 2 würde sich in einer von der ersten um 7600 cm^{-1} entfernten Bande äussern, die durch die nachfolgende jedoch verdeckt wird. Ihre Existenz ist durch die Beobachtungen bei $HgBr_2$ wahr-

scheinlich gemacht. Nach Gleichung 3 und 4 werden angeregte HgJ-Moleküle gebildet; die beiden Absorptionsgebiete, von denen in Lösung nur das langwelligere bis jetzt beobachtet ist, hätten einen Abstand von 7600 cm^{-1}, entsprechend der für die Anregung des Jodatoms nach 4 mehr aufzuwendenden Energie. Die Absorptionsgebiete 3 und 4 sind identisch mit den von Terenin beobachteten Anregungsgebieten für die Emission.

Der Elementarvorgang, der durch die Lichtabsorption des HgJ_2-Moleküls ausgelöst wird, wäre nach diesen Vorstellungen folgender:

Das HgJ_2-Molekül dissoziiert in $HgJ + J$, wobei jedes der Dissoziationsprodukte in angeregtem Zustand auftreten kann.

Da dem Verhalten der zuletzt betrachteten Halogenide nach Hund[1]) ein mehrdeutiger Übergang in getrennte Gebilde zugrunde liegen kann, bleibt vorläufig unentschieden, ob vor der Dissoziation ein Atom- oder ein Ionenmolekül vorlag. Wenn wir den Beobachtungen an einer äthylalkoholischen Lösung von $HgBr_2$ volles Gewicht beilegen dürfen, so sprechen die Tatsachen gemäss den Franckschen Anschauungen und seinen Beobachtungen an Alkalihalogeniden für das Vorliegen von Ionenmolekülen. Endgültige Entscheidung kann jedoch erst die Aufstellung der Potentialkurven bringen.

9. Messmethode und Reinigung der verwandten Substanzen.

Die Absorptionsaufnahmen erfolgten ausnahmslos mit dem Zeissschen Quarzspektrographen für Chemiker. Bis herunter zu Wellenlängen von 2150 Å wurde nach der Scheibeschen Methode gearbeitet: rotierender Sektor, Hüfner-Rhombus und als Lichtquelle Eisenbogen oder Kupfereisenbogen. Die Belichtungsdauer bewegte sich je nach dem angewandten Sektorausschnitt zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten. Bei Messungen im äussersten Ultraviolett gelangte die Henrische Methode zur Anwendung. Als Lichtquelle diente dabei bis 1990 Å der kondensierte Funke zwischen zwei Messingelektroden, unterhalb 1990 bis 1856 Å wurde mit Aluminium- oder Zinnelektroden gearbeitet. Belichtungsdauer 40 Sekunden bis 8 Minuten. Die Technik der Messmethode findet sich im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden[2]) ausführlich beschrieben.

[1]) F. Hund, Z. Elektrochem. **34**, 519. 1928. [2]) E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2/II, S. 2337. 1929. G. Scheibe, Photographische Absorptionsspektrophotometrie.

Gelegentlich wurden besonders bei höheren Konzentrationen Quarzküvetten von 10·7 und 50·2 μ Schichtdicke benutzt. Ihre Eichung erfolgte mit alkoholischer Phenanthrenlösung, die Werte waren innerhalb 2 % reproduzierbar. Kleinere Küvetten zu 5 und 1 μ ergaben bei der Eichung zu grosse Schwankungen, so dass sie nur zu rein qualitativen Aufnahmen brauchbar waren.

Das verwendete Wasser war sorgfältig bereitetes destilliertes Wasser oder Leitfähigkeitswasser. Die Alkohole wurden 48 Stunden über frisch gebranntem Kalk gekocht und dann mit Kolonne destilliert. Der Wassergehalt von Methanol und Äthanol wurde durch Leitfähigkeitsmessungen von Pikrinsäurelösungen zu unter $2^0/_{00}$ ermittelt.

Acetonitril wurde mehrmals über Phosphorpentoxyd destilliert.

Die Substanzen, deren Absorption gemessen wurde, erfuhren verschiedene Behandlung:

1. Natriumjodid wurde als purissimum pro analysi von Kahlbaum bezogen und erwies sich ohne weiteres verwendbar. Produkte, die durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. Ausfällen mit Alkohol gereinigt wurden, zeigten keine Veränderung der Absorption gegenüber dem Kahlbaumschen Produkt.

2. Kaliumjodid, Cadmiumjodid, Quecksilberjodid, Natriumbromid, Cadmiumbromid und Natriumchlorid wurden mehrmals aus Wasser bzw. Alkohol umkristallisiert.

3. Lithiumjodid, Strontiumjodid und Magnesiumjodid von Kahlbaum „für wissenschaftliche Arbeiten" wurden im Exsiccator getrocknet und der Gehalt an Jod titrimetrisch bestimmt. Da nur am Maximum gemessen wurde, kamen kleine Verunreinigungen nicht in Betracht.

4. Zinkjodid wurde sorgfältig sublimiert, wobei es in grossen farblosen Nadeln erhalten wurde; es erwies sich schon nach zweimaligem Sublimieren als optisch rein.

Zusammenfassung.

1. Die Elektronenaffinitätsspektren wässeriger und alkoholischer Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen wurden bis 1860 Å gemessen.

2. In verdünnten Lösungen ist die Absorption dieser Halogenide unabhängig vom Kation, erst bei sehr hohen Konzentrationen (*NaJ*) macht sich auftretende Komplexbildung durch Verbreiterung der Absorptionsbande am ansteigenden Ast bemerkbar, während das Maximum keine Verschiebung erfährt.

3. Die Absorptionsbanden des Jodions in Acetonitrillösung erscheinen gegenüber ihrer Lage in Wasser nach längeren Wellen verschoben, was mit dem hohen Dipolmoment des Acetonitrils in Zusammenhang stehen kann.

4. Die Absorption unpolar gebundenen Halogens in den Alkylhalogeniden weicht wesentlich von den Elektronenaffinitätsspektren der Halogenionen ab.

5. Alkoholische Lösungen von Zinkjodid, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid zeigen andere Absorption als die entsprechenden Lösungen der Alkali- und Erdalalijodide.

6. An methylalkoholischer Lösung von CdJ_2 wird an Hand von Absorptions- und Leitfähigkeitsmessungen der Verdünnungseffekt diskutiert und auf Grund der Tatsache, dass CdJ_2 imstande ist Ansolvosäuren zu bilden, wird für den Verdünnungseffekt folgende Darstellung vorgeschlagen:

$$\left[\begin{matrix} J & & OR \\ & Cd & \\ J & & OR \end{matrix}\right]^{2-} \quad 2\,H^+ \rightleftarrows [CdJ_2]\,\text{solv.} \rightleftarrows Cd^{++}_{\text{solv}} + 2\,J^-_{\text{solv}}\,.$$

7. Es wird die Absorption von CdJ_2 in Methanol, Äthanol, Propanol und Acetonitril gemessen.

8. Die an nichtwässerigen Lösungen von ZnJ_2, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgBr_2$ und HgJ_2 beobachteten Absorptionsbanden werden den neutralen Molekülen zugeschrieben.

9. An dem Beispiel von HgJ_2 wird wahrscheinlich gemacht, dass die Photoreaktion zur Bildung von $HgJ + J$ führt, wobei beide Dissoziationsprodukte auch im angeregten Zustand auftreten können.

Herrn Prof. Dr. G. Scheibe sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung und die Bereitstellung der Apparaturen und der Mittel meinen verbindlichsten Dank.

Printed in Germany.

Lebenslauf.

Ich, Ekbert Lederle, wurde am 20. Januar 1904 in Rockenhausen in der Pfalz geboren als Sohn des damaligen Bezirksamtsassessors, jetzigen Oberregierungsrates und Vorstands des Bezirksamts Ludwigshafen am Rhein Dr. jur. Albert Lederle und seiner Frau Clara, geb. Rembe. Infolge dienstlichen Wohnungswechsels meines Vaters und infolge des Krieges besuchte ich die Gymnasien zu Neustadt an der Haardt, Nürnberg, Ludwigshafen am Rhein, Bayreuth und Münnerstadt, wo ich am 11. April 1922 das Reifezeugnis des humanistischen Gymnasiums erwarb. Nach fünfsemestrigem Studium in Würzburg und einem Semester in Münster in Westfalen bezog ich die Universität Erlangen, wo ich am 27. Juli 1926 das erste, und am 16. Mai 1927 das zweite Verbandsexamen bestand. Ich besitze bayerische Staatsangehörigkeit.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.